

# ELECTRODE MATERIALS AND ELECTROLYTES FOR ALUMINUM-ION ACCUMULATORS

**Petra Benešová**

Bachelor Degree Programme (3), FEEC BUT

E-mail: xbenes45@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Ondřej Čech

E-mail: cechondrej@feec.vutbr.cz

**Abstract:** This article presents the topic of aluminum-ion batteries, which may become an available alternative to commercially used lithium-ion batteries. Theoretical part of the paper focuses on the basic principles of aluminum-ion accumulators, their advantages in comparison with lithium-ion batteries, and the current state of research on electrode materials and electrolytes for Al-ion batteries. The experimental part deals with preparation of carbon based cathode material, ionic liquid electrolyte and subsequent assembly of the electrode cell. Basic measurements were made to verify the electrochemical activity of the assembled cell. Eventually, the obtained results and following procedures or process modifications are discussed.

**Keywords:** aluminum-ion, cathode material, electrolyte, ionic liquid

## 1 ÚVOD

Koncept hliníko-iontových akumulátorů byl poprvé představen již v 70. letech 20. století, avšak až v posledních letech se opět stávají předmětem zájmu vědecké společnosti. Příčinou je zejména neustále vzrůstající spotřeba energie, což ve spojení s vysokou cenou lithia a jeho omezenými zásobami vyústilo v hledání nových materiálů, které by zastoupily Li-ion akumulátory využívané v přenosné elektronice. Hliníko-iontové akumulátory jsou v současnosti uvažovanou alternativou díky cenové dostupnosti hliníku, jeho vysokému zastoupení v zemské kůře a velké volumetrické kapacitě [1].

## 2 HLINÍKO-IONTOVÝ AKUMULÁTOR

Hliníko-iontový akumulátor je sekundární článek, jehož princip je založen na vratném pohybu iontů  $\text{Al}^{3+}$  mezi kladnou a zápornou elektrodou. Hliník se zastoupením 7,5-8 % v zemské kůře představuje nejhojněji se vyskytující kov na Zemi, současně vyniká velmi vysokou volumetrickou kapacitou  $8056 \text{ mA h g}^{-1}$ , relativně nízkou hustotou ( $2,7 \text{ g cm}^{-3}$ ) a zejména příznivou cenou [1].

Katodové materiály Al-ion akumulátorů jsou klíčovým prvkem, který ovlivňuje jejich efektivitu, stabilitu parametrů při cyklování, vybíjecí napětí a specifickou kapacitu. Zkoumány jsou zejména materiály na bázi uhlíku, oxidů přechodných kovů a sulfidů. Nejlepších výsledků je dosaženo při použití grafitových a grafenových struktur, které poskytují velkou aktivní plochu, zajišťují dobrou vodivost a jejich morfologie povrchu umožňuje dobrý kontakt s elektrolytem a efektivní a rychlou interkalaci iontů, aniž by došlo k výrazné změně objemu materiálu [2].

Výzkum v oblasti elektrolytů pro Al-ion směřuje k využití bezvodých iontových kapalin. Tyto látky jsou kapalné i za pokojových teplot, zajišťují dobrou iontovou vodivost a volbou jednotlivých výchozích látek lze ovlivnit výsledné vlastnosti elektrolytu. Problémem je jejich vysoká reaktivita, zapříčiňující korozi komponent akumulátorů, a hygroskopičnost. Z těchto důvodů je nutné s iontovými kapalinami pracovat v ochranné atmosféře a upravit konstrukci měřicí cely tak, aby nedošlo ke kontaktu elektrolytu s kovovým pouzdem [1].

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 PŘÍPRAVA Kladné elektrody

Aktivní hmota elektrodového materiálu je tvořena vícevrstevným grafenem GOPAZ 2 (tzv. *few-layered graphene*), syntetickým grafitem SFG 6 a uhlíkovými sazemí Super P v hm. poměru 2:1:1. Prášková směs byla použita k výrobě elektrodové pasty, která obsahovala aktivní uhlíkovou směs, vodní disperzi PTFE a vodu. Pasta byla nanášena na disk z niklové tkaniny, posléze byla takto připravená elektroda vysušena a zalisována.

#### 3.2 PŘÍPRAVA ELEKTROLYTU

Pro přípravu elektrolytu byl použit bezvodý  $\text{AlCl}_3$  a  $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ . S oběma materiály bylo nutné kvůli jejich reaktivitě se vzdušnou vlhkostí pracovat v boxu s ochrannou Ar atmosférou. Na základě teoretických podkladů byl stanoven ideální molární poměr  $\text{AlCl}_3:[\text{EMIm}]\text{Cl}$  1,3:1. V rukavicovém boxu byla postupně navážena potřebná množství obou složek, které byly posléze smíchány.

#### 3.3 SESTAVENÍ CELY

Pro experiment byla zvolena kovová cela Swagelok tvaru T. Píst s proudovým kolektorem byl obalen Mylar fólií. Na kolektor byla umístěna připravená elektroda a niklový disk, píst s komponenty byl zasunut do pouzdra a upevněn. Takto sestavená cela byla přenesena do boxu s Ar atmosférou.

V boxu byly na katodu umístěny dva separátory ze skelného vlákna, mikropipetou bylo nanášeno 80  $\mu\text{l}$  iontové kapaliny, poté byl do pouzdra cely zasunut hliníkový píst tvořící anodu článku, který byl speciálně vytvořen pro účely tohoto výzkumu.

#### 3.4 MĚŘENÍ A VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

Elektrochemická aktivita sestaveného článku byla prověřena sérií měření na potenciostatu-galvanostatu. Každý cyklus měření byl zahájen a ukončen elektrochemickou impedanční spektroskopií s kmitočtovým rozsahem 500 kHz – 100 mHz, jejíž výsledky znázorňuje Obrázek 1. Pomocí nástroje Circle Fit v programu EC-Lab byly stanoveny odhadované hodnoty odporu elektrolytu, viz

Tabulka 1. Z výsledků vyplývá, že v průběhu měření se odpor postupně zvyšuje, což je zřejmě způsobeno snižováním koncentrace iontů v elektrolytu. Před galvanostatickým cyklováním proudem 0,1 mA došlo ke snížení odporu, nicméně mezi předchozím a tímto měřením byla časová prodleva, tudíž mohlo dojít k opětovnému zvýšení koncentrace iontů v elektrolytu.

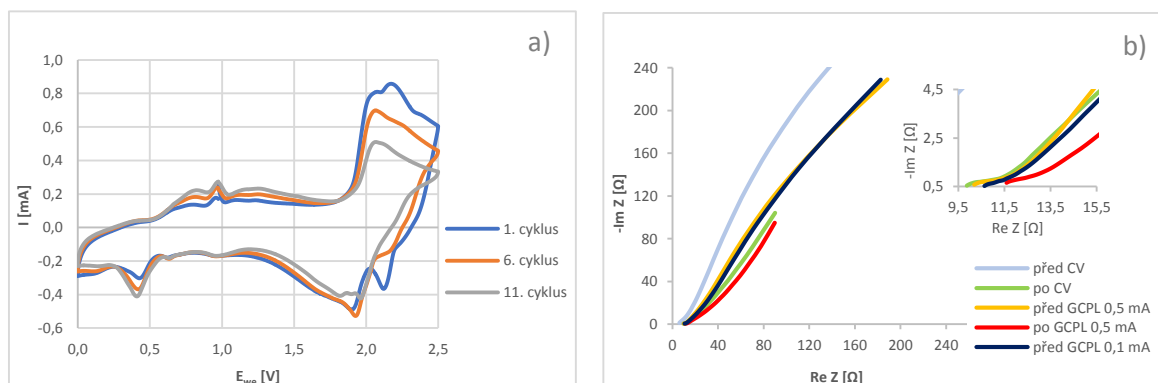
**Tabulka 1:** Hodnoty odporu elektrolytu v jednotlivých fázích měření

fáze měření	před CV	po CV	před GCPL 0,5 mA	po GCPL 0,5 mA	před GCPL 0,1 mA
odpor [ $\Omega$ ]	5,6	9,4	9,7	10,9	10,1

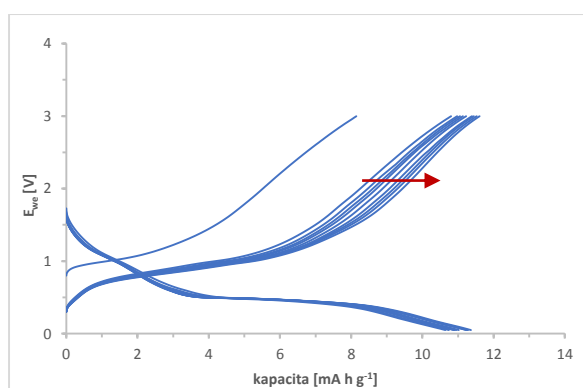
V prvním cyklu měření byl článek měřen sérií cyklické voltametrie s krokem 2 mV/s, 1 mV/s a 0,5 mV/s, voltamogram s krokem 1 mV/s je znázorněn na Obrázku 1. Je zřejmé, že na katodě probíhá větší množství oxidačně-redukčních reakcí, což je zapříčiněno skutečností, že aktivní hmota je směsí několika složek.

Ve druhém měřicím cyklu bylo provedeno galvanostatické cyklování (GCPL) proudem 0,5 mA. Výsledky tohoto měření je možno zobrazit jako nabíjecí a vybíjecí charakteristiky, z Obrázku 2 vyplývá, že nabíjecí i vybíjecí kapacita v průběhu měření roste až k hodnotě cca 11,5 mA h  $\text{g}^{-1}$ .

Během třetího měřicího cyklu bylo provedeno cyklování proudem 0,1 mA, avšak během měření došlo k poškození funkčnosti článku či odpojení cely od měřicího zařízení a výsledky tedy nelze použít ke zhodnocení.



**Obrázek 1:** a) Cyklická voltametrie při  $dE/dt = 1 \text{ mV s}^{-1}$ ; b) Elektrochemická impedanční spektroskopie



**Obrázek 2:** Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky Al-ion článku

## 4 ZÁVĚR

V rámci práce byl na základě nastudovaných poznatků o současném stavu výzkumu v oblasti hliníko-iontových akumulátorů navrhnout a připravit vhodný elektrolyt a elektrodový materiál na bázi uhlíku. S ohledem na vysokou reaktivitu iontových kapalin byly provedeny úpravy komponent cely (hliníkový píst, použití Mylar folie a niklového disku), které zabraňují korozi kovového pouzdra. Sestavený článek byl funkční a byla na něm provedena série elektrochemických měření. Z výsledků vyplývá, že jednotlivé složky aktivní směsi podléhají oxidačně-redukčním reakcím, ovšem z naměřených křivek není možno přisoudit konkrétní proudové peaky jednotlivým složkám. Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky značí postupný nárůst kapacity, po dvaceti provedených cyklech kapacity dosahují přibližně  $11,5 \text{ mA h g}^{-1}$ .

## PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vzniknul za finanční podpory projektu specifického výzkumu na VUT (č. FEKT-S-17-4595, Materiály a technologie pro elektrotechniku III).

## REFERENCE

- [1] DAS, S. K., MAHAPATRA, S., LAHAN, H. Aluminium-ion batteries: developments and challenges. *J. Mater. Chem. A* [online]. 2017, vol. **5**, 6347-6367 [cit. 2017-11-05]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/ta/c7ta00228a>.

- [2] ZAFAR, Z. A., IMTIAZ, S., RAZAQ, R., JI, S., HUANG, T., ZHANG, Z., HUANG, Y., ANDERSON, J. A. Cathode materials for rechargeable aluminum batteries: current status and progress. *J. Mater. Chem. A* [online]. 2017, vol. **5**, 5646-5660 [cit. 2018-03-14]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/ta/c7ta00282c>.